

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

2000-281443

Abstract of JP2000281443

PROBLEM TO BE SOLVED: To a lead-free piezoelectric ceramic composition excellent in piezoelectric characteristics by including a tungsten bronze-type compound oxide comprising Na, Ba, Nb and a specific content of Bi as metal elements.

SOLUTION: This composition comprises a compound oxide containing Na, Ba, Nb and 3-6 wt.% (in terms of metal and based on the total weight of the composition) Bi as a principal ingredient. In the molar ratio composition formula $x\text{NaNbO}_3-y\text{BaNb}_2\text{O}_6-z\text{BiNb}_3\text{O}_9$ [wherein, $(x)+(y)+(z)=1$], the composition preferably exists in the region surrounded by a quadrangle having apexes located at the points A (0.382, 0.560, 0.058), B (0.422, 0.520, 0.058), C (0.422, 0.505, 0.073) and D(0.382, 0.545, 0.073). The composition has a crystalline structure where almost all Bi are dissolved in crystal grains of ceramics to form a solid solution, and has the high Curie temperature of ≥ 250 deg.C and low resonance frequency change with temperature of ≤ 50 ppm/ deg.C. No danger of the vaporization/diffusion into the air and elution of lead doesn't exist.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-281443

(P2000-281443A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームト* (参考)

C 0 4 B 35/495

C 0 4 B 35/00

J 4 G 0 3 0

H 0 1 L 41/187

H 0 1 L 41/18

1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平11-89971

(22) 出願日

平成11年3月30日 (1999. 3. 30)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(72) 発明者 中井 泰広

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 福岡 修一

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

Fターム (参考) 4G030 AA03 AA10 AA19 AA20 AA22

AA25 AA27 AA28 AA29 AA43

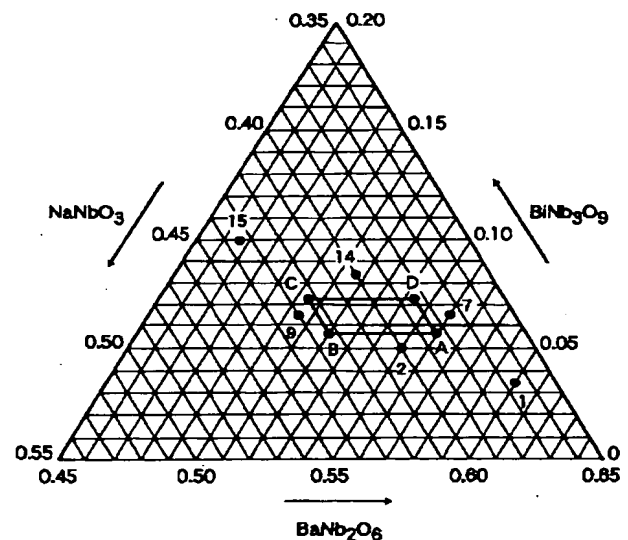
BA10 CA01 GA14 PA25

(54) 【発明の名称】 圧電磁器組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、鉛を含有せず、圧電共振子および発振子などの用途に利用できる圧電磁器組成物を提供する。

【解決手段】 本発明は、Na、Ba、BiおよびNbの金属元素を含有するタングステンブロンズ型の複合酸化物を主成分とする圧電磁器組成物であって、全重量中Biを金属換算で3～6重量%の割合で含有する圧電磁器組成物である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Na、Ba、BiおよびNbの金属元素を含有するタングステンブロンズ型の複合酸化物を主成分とする圧電磁器組成物であって、全重量中Biを金属換算で3～6重量%の割合で含有することを特徴とする圧電磁器組成物。

	x	y	z
A	(0.382, 0.560, 0.058)		
B	(0.422, 0.520, 0.058)		
C	(0.422, 0.505, 0.073)		
D	(0.382, 0.545, 0.073)		

【請求項3】 第一遷移金属の少なくとも1種を、酸化物換算で2重量%以下の割合で添加させたことを特徴とする請求項1又は2記載の圧電磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、圧電素子、特に圧電共振子および発振子などの用途に利用できる圧電磁器組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から圧電共振子および発振子用材料として、 $PbTiO_3$ を主成分とするPT系セラミックスおよび $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ を主成分とするPZT系セラミックスが汎用されてきた。また、それらの圧電特性の向上や共振周波数の温度変化を小さく抑えるために、種々の微量添加物を添加したもの、Pbの一部をBa、Srおよび/またはCaなどの2価の元素で置換したもの、あるいは、 $Pb(Sb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ や $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ などの第3成分を固溶させたものが使用されてきた。

【0003】近年の電子機器の小型・高精度化に伴って、共振周波数の温度変化が小さい圧電共振子および発振子用材料が望まれており、これらの用途に適したPTおよびPZT系セラミックスが使用されてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記PTおよびPZT系セラミックスは、主成分として鉛を自重の約60%の割合で含有し、焼成などの製造プロセスにおいて有害な鉛成分が拡散して環境に悪影響を与えることが心配されている。工業レベルでの生産を考えた場合、鉛成分の大気中への揮発・拡散は極めて多量となる。

【0005】さらに、最近、使用済みの鉛系廃棄物が酸性雨などに曝されると鉛成分の溶出することも心配されており、生態学的な見地および公害防止の観点から、無鉛あるいは鉛含有量を減少させても優れた圧電特性を有する材料が要求されている。

【0006】本発明は、上記課題に鑑み発明されたものであって、鉛を含有せず、圧電共振子および発振子などの用途に利用できる圧電磁器組成物を提供することを目

【請求項2】 モル比による組成式を、 $xNaNbO_3 - yBaNb_2O_6 - zBiNb_3O_9$ (但し、 $x+y+z=1$) で表わしたとき、x、yおよびzが次の各点を頂点とする多角形で囲まれる領域にあることを特徴とする請求項1記載の圧電磁器組成物。

的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、Na、Ba、BiおよびNbの金属元素を含有するタングステンブロンズ型の複合酸化物を主成分とする圧電磁器組成物であって、全重量中Biを金属換算で3～6重量%の割合で含有することを特徴とする圧電磁器組成物である。

【0008】また、本発明の圧電磁器組成物は、モル比による組成式を、 $xNaNbO_3 - yBaNb_2O_6 - zBiNb_3O_9$ (但し、 $x+y+z=1$) で表わしたとき、(x, y, z) が点A (0.382, 0.560, 0.058)、点B (0.422, 0.520, 0.058)、点C (0.422, 0.505, 0.073)、点D (0.382, 0.545, 0.073) を頂点とする四角形で囲まれる領域にあることが好ましい。

【0009】さらに、本発明の圧電磁器組成物は、第一遷移金属の少なくとも1種を、磁器中に酸化物換算で2重量%以下の範囲で添加させたことが好ましい。ここで言う第一遷移金属とは、元素の周期表における21Sc～30Znまでの金属元素のことであり、前記構成においては、第一遷移金属は、特にV、Cr、Mn、Fe、Coおよび/またはNiであることが好ましい。

【0010】

【作用】本発明の圧電磁器組成物は、Na、Ba、BiおよびNbの金属元素を含有するタングステンブロンズ型の複合酸化物を主成分とする圧電磁器組成物であって、全量中にBiを金属換算で3～6重量%の割合で含有している。

【0011】これより、キュリー温度が、250℃以上と高く、共振周波数の温度変化の絶対値が100ppm/℃以下 (以下、共振周波数の温度変化は絶対値で示す) と小さい圧電磁器組成物を提供できる。

【0012】さらに、この圧電磁器組成物のモル比による組成式を $xNaNbO_3 - yBaNb_2O_6 - zBiNb_3O_9$ (但し、 $x+y+z=1$) で表わしたとき、前記組成式における(x, y, z)が、3成分組成図上における点A (0.382, 0.560, 0.058)、点B (0.422, 0.520, 0.058)、

点C (0.422, 0.505, 0.073)、点D (0.382, 0.545, 0.073)を頂点とする四角形で囲まれる領域である。

【0013】これより、キュリー温度が上述のように250℃以上と高く、共振周波数の温度変化が、50ppm/℃以下と小さい圧電磁器組成物となる。

【0014】さらに、上述の圧電磁器組成物に、第一遷移金属の少なくとも1種を、全量中に酸化物換算で2重量%以下の範囲で含有させることにより、電気機械結合係数および機械的品質係数が向上し、且つ、キュリー温度が250℃以上で、共振周波数の温度変化が10ppm/℃以下と非常に小さい圧電共振子および発振子等などの用途に好適な圧電磁器組成物となる。

【0015】しかも、上述の圧電磁器組成物は、環境に重大な問題を引き起こす鉛を含有しない圧電磁器組成物となり、取り扱いが非常に容易となる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の圧電磁器組成物を、必要に応じて図面を用いて説明する。

【0017】本発明の圧電磁器組成物は、Na、Ba、BiおよびNbの金属元素を含有するタングステンブロンズ型の複合酸化物を主成分とする圧電磁器組成物である。

【0018】そして、Biを全量中金属換算で3～6重量%の割合で含有し、Biは磁器の結晶粒子内にほとんどが固溶した結晶構造を有する。

【0019】そして、このBi量を特定することにより、キュリー温度が高く(250℃以上)、共振周波数の温度変化を小さく、100ppm/℃以下に抑えることが可能となる。

【0020】上述のように全磁器中に含有させるBi量を3～6重量%としたのは、例えばBi量が3重量%未満では、結晶粒子内に固溶するBiが不足し、その結果、共振周波数の温度変化が大きくなり、実用に供さない圧電磁器組成物となってしまう。

【0021】また、6重量%越える場合、結晶粒子内に固溶するBiが過剰となり、その結果、キュリー温度が著しく低下し、200℃未満となる。

【0022】なお、上記磁器中に含有させるBiは、共振周波数の温度変化を小さく抑えるということから、磁器の結晶粒子内に固溶していることが望ましい。

【0023】また、Biで一部置換したタングステンブロンズ型の組成物は、一般式、 $x\text{NaNbO}_3 - y\text{BaNb}_2\text{O}_6 - z\text{BiNb}_3\text{O}_9$ (但し、 $x + y + z = 1$)であらわした時、この式(x, y, z)が、図1の3成分組成図上における各点A (0.382, 0.560, 0.058)、点B (0.422, 0.520, 0.058)、点C (0.422, 0.505, 0.073)、点D (0.382, 0.545, 0.073)を頂点とする四角形A、B、C、Dで囲まれる領域であ

ることが望ましい。これにより、特に、共振周波数の温度変化が50ppm/℃以下に抑えることができ、非常に安定した圧電磁器組成物となる。

【0024】さらに、本発明の圧電磁器組成物では、上記構成において第一遷移金属(元素の周期表における21Sc～30Znまでの金属元素)の少なくとも1種を、磁器全量中、酸化物換算で2重量%以下の割合で含有することが好ましい。磁器中に第一遷移金属の少なくとも1種の量を特定量含有させることにより、上記磁器の圧電特性、特に共振周波数の温度変化を10ppm/℃以下にすることが可能で、電気機械結合係数及び機械的品質係数を大きく向上させることができる。尚、第一遷移金属は、電気機械結合係数及び機械的品質係数を向上させるという効果が大きいという理由から、V、Cr、Mn、Fe、Coおよび/またはNiであることが好ましい。そして、このように第一遷移金属を特定量含有させたこの圧電磁器組成物においては、第一遷移金属の含有量が増加すると、それらの金属元素の一部が粒界部にも存在する場合がある。

【0025】本発明の圧電磁器組成物は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0026】出発原料として、 Na_2CO_3 、 BaCO_3 、 Bi_2O_3 、 Nb_2O_5 および第一遷移金属の酸化物の各粉末を所定の割合で混合し、900～1100℃で3～5時間仮焼した後、粉砕することによって所望の材料組成の粉末を作製する。この粉末に有機バインダーを混合し、金型プレス、静水圧プレス等により所望の形状に成形した後、1150～1280℃で2～5時間焼成することによって磁器を得ることができる。なお、第一遷移金属の酸化物は、上記の作製プロセス中において、調合時だけでなく、仮焼した粉体に対して混合しても同様な効果が得られる。

【0027】また、原料粉末としては炭酸塩や酸化物だけでなく、酢酸塩や有機金属などの化合物のいずれであっても、焼成などの熱処理プロセスによって酸化物になるものであれば良い。

【0028】さらに、本発明の圧電磁器組成物においては、原料粉末などに微量含まれるK、Mg、Ca、Si、Taなどの不可避不純物が混入する場合がある。

【0029】

【実施例】出発原料とし、 Na_2CO_3 、 BaCO_3 、 Bi_2O_3 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 、MnO₂、Fe₂O₃、Co₃O₄およびNiOを用いて磁器組成が例えば表1および2に示す値となるように秤量した。この混合物をZrO₂ボールを用いたボールミルで12時間湿式混合した。次いで、この混合物を乾燥した後、大気中で900～1100℃で3時間仮焼し、該仮焼物を再び上記ボールミルで細かく粉砕した。その後、この粉砕物にポリビニルアルコール(PVA)などのバインダーを混合して造粒した。得られた粉末を1.

5 t/cm² の圧力で直径16mm、厚さ1.5mmの寸法からなる円盤にプレス成形した。これらの成形体を1150℃～1280℃の範囲で2～5時間焼成した。得られた磁器を0.5mmの厚みになるまで研磨した。上記の方法で作製した磁器のX線回折パターンを測定した結果、本発明の試料は、タングステンブロンズ型の複合酸化物であって、磁器中に含有させたBiは、結晶粒子中に固溶していることが確認された。また、第一遷移金属である金属元素の大部分は結晶粒子中に固溶しているが、含有量が多くなるに従って、一部が粒界にも存在していることが確認された。

【0030】上記方法で得た磁器に銀電極を形成し、200℃のシリコンオイル中で4kV/mmの直流電界を印加して分極処理を行った。但し、試料番号15は150℃のシリコンオイル中で分極処理を行なった。そして、厚み縦方向の共振・反共振周波数、共振抵抗、静電

容量をインピーダンスアナライザーを用いて測定し、電気機械結合係数(k_t)、機械的品質係数(Q_m)と比誘電率($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$)を求めた。

【0031】また、厚み縦方向の共振周波数(f_r)の温度変化を-20～80℃の範囲で調べた。 f_r の温度係数(f_r-TC)を式： $f_r-TC=\Delta f_r/(f_r$

$[20^\circ\text{C}]\times 100)\times 10^6$ (ppm/℃)から算出した。ただし、 Δf_r は-20～80℃の範囲における f_r の変化量、 $f_r[20^\circ\text{C}]$ は20℃における f_r の値である。さらに、比誘電率($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$)を温度の関数としてプロットし、磁器のキュリー温度(T_c)を求めた。

【0032】これらの結果を表1と2に記載した。

【0033】

【表1】

試料 番号	モル比			Bi含有量 (重量%)	比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	結合係数 k_t (%)	品質係数 Q_m	f_r-TC (ppm/℃)	キュリー温度 T_c (℃)
	x	y	z						
* 1	0.367	0.800	0.033	2.1	240	19	78	-314	395
2	0.400	0.550	0.050	3.2	533	17	95	-100	351
3 A	0.382	0.560	0.058	3.6	516	13	90	-50	348
4	0.392	0.550	0.059	3.7	493	15	102	-18	340
5 B	0.422	0.520	0.058	3.8	524	14	88	-48	345
6	0.405	0.533	0.062	3.9	502	16	105	-32	334
7	0.374	0.560	0.066	4.1	515	12	110	-58	324
8	0.400	0.533	0.067	4.2	510	16	112	-10	320
9	0.430	0.504	0.066	4.3	503	13	115	-63	323
10	0.397	0.533	0.070	4.4	525	15	120	+5	298
11 D	0.382	0.545	0.073	4.5	522	13	101	+10	282
12	0.407	0.520	0.073	4.6	583	15	104	+12	290
13 C	0.422	0.505	0.073	4.7	605	13	107	+48	288
14	0.400	0.518	0.082	5.1	623	15	98	+66	252
* 15	0.433	0.467	0.100	6.3	830	12	98	+127	185

*印は本発明の範囲外であることを示す。

【0034】

【表2】

試料 番号	モル比			添加物(重量%)						Bi含有量 (重量%)	比誘電率 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	結合係数 k_t (%)	品質係数 Q_m	$f_r - T_C$ (ppm/°C)	キュリー温度 T_C (°C)
	x	y	z	Cr2O3	MnO2	Fe2O3	CoO	NiO	V2O5						
16	0.400	0.533	0.067	—	0.01	—	—	—	—	4.2	515	17	118	-10	320
17	0.400	0.533	0.067	—	0.05	—	—	—	—	4.2	519	18	125	-10	318
18	0.400	0.533	0.067	—	0.10	—	—	—	—	4.2	525	18	228	-8	310
19	0.400	0.533	0.067	—	0.20	—	—	—	—	4.2	528	20	324	-6	305
20	0.400	0.533	0.067	—	0.40	—	—	—	—	4.2	534	21	528	-5	296
21	0.400	0.533	0.067	—	0.80	—	—	—	—	4.2	543	20	501	+2	289
22	0.400	0.533	0.067	—	1.20	—	—	—	—	4.2	552	20	475	+8	272
23	0.400	0.533	0.067	—	1.80	—	—	—	—	4.2	571	18	357	+13	263
24	0.400	0.533	0.067	—	2.00	—	—	—	—	4.2	582	17	285	+42	251
25	0.400	0.533	0.067	0.40	—	—	—	—	—	4.2	520	20	520	-4	302
26	0.400	0.533	0.067	—	—	0.40	—	—	—	4.2	525	19	472	-5	294
27	0.400	0.533	0.067	—	—	—	0.40	—	—	4.2	530	20	457	-6	297
28	0.400	0.533	0.067	—	—	—	—	0.40	—	4.2	521	19	428	-5	294
29	0.400	0.533	0.067	—	—	—	—	—	0.40	4.2	558	18	258	-3	283
30	0.400	0.533	0.067	0.20	0.20	—	—	—	—	4.2	535	22	628	-4	290
31	0.400	0.533	0.067	—	0.20	0.20	—	—	—	4.2	538	21	612	-5	291
32	0.400	0.533	0.067	—	0.20	—	0.20	—	—	4.2	540	21	610	-4	297
33	0.400	0.533	0.067	—	0.20	—	—	0.20	—	4.2	543	20	605	-4	294
34	0.400	0.533	0.067	—	0.20	—	—	—	0.20	4.2	545	19	483	-5	285
35	0.400	0.533	0.067	0.10	0.20	—	—	—	0.10	4.2	538	22	517	-4	287
36	0.400	0.533	0.067	—	0.20	—	—	—	0.10	4.2	542	23	536	-5	288
37	0.400	0.533	0.067	—	0.20	0.10	—	—	0.10	4.2	537	21	542	-6	295
38	0.400	0.533	0.067	—	0.20	—	0.10	—	0.10	4.2	543	21	524	-4	292
39	0.400	0.533	0.067	—	0.20	—	—	0.10	0.10	4.2	542	20	502	-5	290

【0035】表1から、Na、Ba、BiおよびNbの金属元素を含有するタングステンブロンズ型の複合酸化物を主成分とする圧電磁器組成物であって、全重量中Biを金属換算で3～6重量%の割合で含有した第1の発明の圧電磁器組成物は、温度係数($f_r - T_C$)が100 ppm/°C以下であることが判る(試料番号2～14)。本発明の好ましい例によると、50 ppm/°C以下、さらに好ましい例によると、10 ppm/°C以下の温度係数を示し、従来の圧電共振子および発振子などの用途に使用されているPTおよびPZTセラミックスと同レベルの温度係数を有することがわかる。試料番号2～14から、磁器中に含まれるBi含有量が3～6重量%の場合においては、温度係数が100 ppm以下であると同時に、キュリー温度(T_C)が250°C以上と高いことから、半田付けリフロー時の熱にも耐え得るものであることがわかる。

【0036】本発明の圧電磁器組成物では、試料番号2～14に示すように、Bi含有量が3～6重量%の範囲において、温度係数($f_r - T_C$)の符号が負から正に転じていることがわかる。この符号が変わる付近の組成において温度係数の値が小さい磁器を得ることができる。

【0037】また、モル比による組成式を $x\text{NaNbO}_3 - y\text{BaNb}_2\text{O}_6 - z\text{BiNb}_3\text{O}_9$ (但し、 $x + y + z = 1$) で表わしたとき、図1のx、y、zのモル比率を3成分組成図に示す試料番号3 (点A (0.382, 0.560, 0.058))、試料番号5 (点B (0.422, 0.520, 0.058))、試料番号11 (点C (0.422, 0.505, 0.073))、試料番号13 (点D (0.382, 0.545, 0.073)) を頂点とする四角形A、B、C、Dで

囲まれる領域にある試料、例えば、試料番号3、4、5、6、8、10、11、12、13においては、このBiの含有効果によって温度係数が50 ppm/°C以下まで小さくなることがわかる。

【0038】試料番号2～13から、Bi含有量が増加するにしたがって、電気機械結合係数(k_t)とキュリー温度(T_C)が低下する傾向にあることがわかる。一方、比誘電率($\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$)は、Bi含有量が増加すると、大きくなる傾向を示すことがわかる。また、機械的品質係数(Q_m)は、Bi含有量が3.9～5.1の範囲において大きな値を示すことがわかる。

【0039】また、第1の発明であって、図1に示す3成分組成図で示す四角形A、B、C、Dの領域がする多角形の領域外の試料番号2、7、9、14では実用レベルを満足し得る温度係数ではあるが、50 ppm/°Cよりも大きくなってしまふ。特に、共振周波数の温度変化が小さい圧電磁器を得るという点から、3成分組成図で示す四角形A、B、C、Dの領域内に設定するように組成を制御することが望ましい。

【0040】尚、試料番号1のように、Bi含有量が3重量%未満(試料番号1では2.1重量%)では、温度係数($f_r - T_C$)が顕著に大きくなり、実用上好ましくない。また、Bi含有量が6重量%を越える試料番号15では、温度係数($f_r - T_C$)が100 ppm/°Cよりも大きく、且つキュリー温度(T_C)が顕著に低下するので好ましくない。表2に示す試料番号16～39は、表1の試料番号8を用いて、第一遷移金属の少なくとも1種を、磁器全量中に酸化物換算で0.01～2重量%の割合で含有させた場合の結果を示す。この結果から全体として、電気機械結合係数(k_{33})と機械的品質係数(Q_m)が向上することがわかる。また、温度係数

($f_r - TC$) も添加しない場合と比較して向上できることがわかる。

【0041】試料番号16～24から、 MnO_2 添加量が0.2～2.0重量%の範囲において、 MnO_2 添加量が0.4重量%で電気機械結合係数(k_{33})と機械的品質係数(Q_m)がピークを示すことがわかる(試料番号20)。この試料番号20では、 MnO_2 を添加しない場合と比較し、電気機械結合係数(k_{33})が約30%、機械的品質係数(Q_m)が5倍程度向上することがわかる。

【0042】 MnO_2 添加量が増加すると、キュリー温度(T_c)は低下し、比誘電率($\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$)は大きくなることがわかる。 MnO_2 添加量を2重量%まで増加すると、キュリー温度(T_c)は251℃まで低下することがわかる。

【0043】尚、 MnO_2 添加量を2.0重量%以上添加する(試料番号24)と、添加していない試料番号8と比較すると、温度係数($f_r - TC$)は-10ppm/℃から、+42ppm/℃まで大きくなる。従って、第一遷移金属を添加は2重量%未満とすることが望ましい。

【0044】 MnO_2 添加量が0.4～0.8重量%の範囲において、温度係数($f_r - TC$)の符号は、負から正に変化することがわかる。

【0045】試料番号25～29では、 MnO_2 の代わりに、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 NiO 、 V_2O_5 を添加量0.4重量%添加しても、同様に電気機械結合係数(k_{33})と機械的品質係数(Q_m)が向上することがわかる。

【0046】試料番号30～39では、 MnO_2 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 NiO 、 V_2O_5 から選ばれた酸化物を複合添加した場合で、その合計添加量を0.4重量%とした。この場合において、電気機械結合係数(k_{33})と機械的品質係数(Q_m)が向上する効果大きいことがわかる。試料番号30～33においては、機械的品質係数(Q_m)が600を超えることがわ

かる。また、試料番号35～39に示す添加物の比率にした場合において、酸化物を単独で添加する場合と比較し、電気機械結合係数(k_{33})を向上する効果が大きいことがわかる。

【0047】本発明における圧電磁器組成物においては、上記のように、磁器の圧電特性を向上するという点から、第一遷移金属の少なくとも1種を磁器全量中に2重量%以下の割合で含有することが好ましい。

【0048】

【発明の効果】上記のように、本発明においては、Na、Ba、BiおよびNbの金属元素を含有するタングステンブロンズ型の複合酸化物を主成分とする磁器全量中において、Biを金属換算で3～6重量%の割合で含有し、一般式： $xNaNbO_3 - yBaNb_2O_6 - zBiNb_3O_9$ (但し、 $x+y+z=1$) で表わしたとき、前記一般式における(x, y, z)が次の各点A(0.382, 0.560, 0.058)、点B(0.422, 0.520, 0.058)、点C(0.422, 0.505, 0.073)、点D(0.382, 0.545, 0.073)を頂点とする四角形で囲まれる領域内にあり、これに第一遷移金属の少なくとも1種を磁器全量中に2重量%以下の割合で含有させているので、共振周波数の温度変化が小さく、キュリー温度が高い圧電共振子および発振子などの用途に利用できる圧電磁器組成物を提供することができる。さらに、本発明の圧電磁器組成物は、鉛を一切含有していないので、PTおよびPZT系セラミックスを使用した場合に懸念されていた鉛成分の大気中への揮発・拡散、使用済みの鉛系廃棄物からの鉛成分の溶出などの心配を解決するものである。したがって、生態学的な見地および公害防止の観点からも大きな効果を期待することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の圧電磁器組成物の3成分組成図である。

【符号の説明】

A、B、C、D・・・請求項2記載の好ましい領域

【図1】

